

10/530558

JC06 Rec'd PCT/PTO 07 APR 2005

DOCKET NO.: 265706US0XPCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Mitsuru TAKEI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/12798

INTERNATIONAL FILING DATE: October 6, 2003

FOR: DENTAL COATING KIT

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

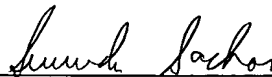
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	2002-294821	08 October 2002
Japan	2002-366253	18 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/12798. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

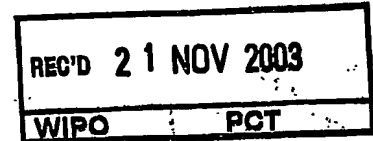
日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

06.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月18日  
Date of Application:



出願番号 特願2002-366253  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-366253]

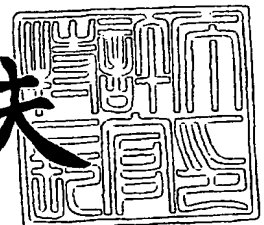
出願人 クラレメディカル株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002KR001

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 クラレメディカル株式  
会社内

【氏名】 武井 満

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 3 - 1 - 6 クラレメディカル株式  
会社内

【氏名】 大月 純一

【特許出願人】

【識別番号】 301069384

【氏名又は名称】 クラレメディカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095762

【弁理士】

【氏名又は名称】 松尾 智弘

【電話番号】 06-6305-5234

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009988

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【その他】 平成 1 4 年 1 2 月 1 8 日 包括委任状提出

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 歯のコーティング用キット****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

酸性基含有重合性単量体 (a)、水 (b) および水溶性溶剤 (c) を含有してなるプライマー組成物と、多官能性重合性単量体 (d)、揮発性溶剤 (e) および光重合開始剤 (f) を含有してなる表面滑沢性組成物とを有することを特徴とする歯のコーティング用キット。

**【請求項 2】**

前記表面滑沢性組成物が、前記揮発性溶剤 (e) を 1 重量%～19 重量%含有する請求項 1 記載の歯のコーティング用キット。

**【請求項 3】**

前記光重合開始剤 (f) が、アシルホスフィンオキサイドである請求項 1 または 2 記載の歯のコーティング用キット。

**【請求項 4】**

前記アシルホスフィンオキサイドが、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドである請求項 3 記載の歯のコーティング用キット。

**【請求項 5】**

前記表面滑沢性組成物の 30°C における粘度が、30 cP～3000 cP である請求項 1～4 のいずれかに記載の歯のコーティング用キット。

**【請求項 6】**

前記歯のコーティング用キットが、特に、漂白後の歯のコーティングに用いられる請求項 1～5 のいずれかに記載の歯のコーティング用キット。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、歯のコーティング用キットに係わり、詳しくは、歯の着色および変色を防止する上で有用なコーティング用キット、特に、漂白後の歯の着色および色の後戻りを防止する上で有用なコーティング用キットに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

歯は、タバコ、コーヒーなどに含まれる有色物質の沈着や色素生成菌の繁殖により、着色されたり、変色したりする。一般に、歯の着色および変色を防止して歯を白く美しく見せたいという願望は、女性の方が男性に比べて強い。近年、女性、とりわけ若い女性に、次に述べる歯の漂白治療を受ける患者が急速に増えているのはこのためである。

## 【0003】

歯の漂白治療は、歯を白く美しく見せるという美容の一環として、また着色歯または変色歯を以前の自然歯に復元する手段として行われる。漂白治療には、一般に過酸化水素、過酸化尿素などを主成分とする漂白剤が用いられる。漂白剤には、歯に沈着した色素を分解する脱色作用と、歯の表面を粗造化（粗面化）して光の乱反射を惹起することにより白濁感を出す作用との二つの作用がある。これら二つの作用によって歯を白く見せることができるのである。漂白治療は、審美改善には効果的であるが、歯の表面が粗造化するため、漂白治療後は、プラーク、タンパク質、色素などが歯に付着し易くなる。このため、漂白治療後しばらくの間は、とりわけ漂白後2～3日間は、着色の原因となり易いコーヒー、カレー、柑橘類系のジュースの摂取や喫煙を控える必要がある。しかし、これらの飲食制限や喫煙制限を行っても短期間に歯が着色してしまう場合がある。また、プラーク、タンパク質、色素などが歯に次第に蓄積したり、漂白治療により粗造化した歯の表面が口腔内の唾液による再石灰化作用によって徐々に自然修復されたりすることにより、漂白後6ヶ月～2年程度で漂白色が漂白治療前の色に後戻りしてしまう場合が多い。

## 【0004】

従来、漂白後の歯の着色や色の後戻りを抑制するために、漂白処理後の歯に仕上げ用コーティング組成物を適用することが提案されている。その種の仕上げ用コーティング組成物としては、例えば、下記の特許文献1に、10重量%～80重量%の多官能アクリレートモノマーと、20重量%～80重量%の低沸点溶剤と、0.4重量%～5重量%の可視光重合開始剤とを含有する組成物が、また下

記の特許文献2に、10重量%～80重量%の多官能アクリレートモノマーと、20重量%～80重量%の低沸点溶剤と、0.4重量%～5重量%の可視光重合開始剤と、0.5重量%～10重量%の白色無機微粉末とを含有する組成物が、それぞれ提案されている。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開2001-271009号公報

##### 【特許文献2】

特開2002-3327号公報

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記のいずれの組成物も、歯に対する接着性が良くない。この欠点を解消するための対策として、各組成物に磷酸エステル系接着性モノマー0.1重量%～5重量%をさらに含有せしめることが提案されている（特許文献1、請求項8、〔0030〕および〔0031〕参照；特許文献2、請求項10、〔0039〕および〔0040〕参照）。

#### 【0007】

しかしながら、本発明者らが確認した結果、磷酸エステル系接着性モノマーを所定量含有せしめても、歯に対する接着性はさほど改善されず、むしろ表面硬化性が著しく低下してしまうために、実用可能なコーティング組成物を得ることは困難であることが分かった。

#### 【0008】

本発明は、上記の課題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、歯に対する接着性に優れた、歯の着色および変色を防止する上で有用なコーティング用キットを提供することにある。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するための本発明に係る歯のコーティング用キットは、酸性基含有重合性単量体（a）、水（b）および水溶性溶剤（c）を含有してなるブ

ライマー組成物と、多官能性重合性単量体 (d)、揮発性溶剤 (e) および光重合開始剤 (f) を含有してなる表面滑沢性組成物とを有する。

#### 【0010】

本発明におけるプライマー組成物は、一般にセルフエッチング型プライマーと呼ばれているものであり、エッチングしながら歯に浸透して、優れた接着性を発現する。特に、漂白後の粗造化した歯に対して深く浸透して、極めて優れた接着性を発現する。なお、本発明におけるプライマー組成物においては、歯に対する接着性がプライマー組成物により確保されるため、プライマー組成物を適用した後に適用する表面滑沢性組成物には、磷酸エステル系接着性モノマーを配合する必要がない。磷酸エステル系接着性モノマーを配合しない場合には、歯に対する接着性に優れるのみならず、表面硬化性にも優れたキットが得られる。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明におけるプライマー組成物は、酸性基含有重合性単量体 (a)、水 (b) および水溶性溶剤 (c) を含有してなる。

#### 【0012】

酸性基含有重合性単量体 (a) は、歯に対する接着性を確保する。酸性基含有重合性単量体 (a) は、リン酸基、ピロリン酸基、チオリン酸基、カルボン酸基またはスルホン酸基等の酸性基を有し、且つアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、ビニルベンジル基等の重合可能な不飽和基を有する重合性単量体である。なかでも、不飽和基としてアクリロイル基またはメタクリロイル基を有する重合性単量体が好ましい。

#### 【0013】

また、酸性基含有重合性単量体 (a) としては、そのカルシウム塩の 25°C における水に対する溶解度が 10 重量%以下、好ましくは 1 重量%以下、より好ましくは 0.1 重量%以下であるものが、接着性および耐酸性に優れているので好ましい。酸性基含有重合性単量体 (a) の具体例としては以下のものが挙げられる。なお、以下においては、メタクリルとアクリルとを (メタ) アクリルと包括的に記し、またメタクリロイルとアクリロイルとを (メタ) アクリロイルと包

括的に記すことがある。

【0014】

リン酸基含有重合性単量体としては、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンホスフェート、4-（メタ）アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンホスフェート、5-（メタ）アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンホスフェート、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンホスフェート、7-（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンホスフェート、8-（メタ）アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンホスフェート、9-（メタ）アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10-（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、11-（メタ）アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート、12-（メタ）アクリロイルオキシドデシルジハイドロジェンホスフェート、16-（メタ）アクリロイルオキシヘキサデシルジハイドロジェンホスフェート、20-（メタ）アクリロイルオキシエイコシルジハイドロジェンホスフェート、4-〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕シクロヘキシルオキシジハイドロジェンホスフェート、ジ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔4-（メタ）アクリロイルオキシブチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔5-（メタ）アクリロイルオキシペンチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔7-（メタ）アクリロイルオキシヘプチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔8-（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔9-（メタ）アクリロイルオキシノニル〕ハイドロジェンホスフェート、ジ〔10-（メタ）アクリロイルオキシデシル〕ハイドロジェンホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルハイドロジェンホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキシルハイドロジェンホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル 2'-ブromoオクチルハイドロジェンホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルオクチルハイド



ロジェンホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルノニルハイドロジェンホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルデシルハイドロジェンホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシブチルデシルハイドロジェンホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシエチルフェニルホスホネート；（8-メタクリロキシ）オクチル-3-ホスホノプロピオネート、（9-メタクリロキシ）ノニル-3-ホスホノプロピオネート、（10-メタクリロキシ）デシル-3-ホスホノプロピオネート、（6-メタクリロキシ）オクチル-3-ホスホノアセテート、（10-メタクリロキシ）デシル-3-ホスホノアセテート；2-メタクリロイルオキシエチル（4-メトキシフェニル）ハイドロジェンホスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピル（4-メトキシフェニル）ハイドロジェンホスフェート、特開昭52-113089号公報、特開昭53-67740号公報、特開昭53-69494号公報、特開昭53-144939号公報、特開昭58-128393号公報または特開昭58-192891号公報に記載のリン酸基含有疎水性重合性単量体およびこれらの酸塩化物が例示される。この外、上記した各リン酸基含有重合性単量体のアルカリ金属塩（ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩など）、アンモニウム塩が例示される。

#### 【0015】

ピロリン酸基含有重合性単量体としては、ピロリン酸ジ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕、ピロリン酸ジ〔3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル〕、ピロリン酸ジ〔4-（メタ）アクリロイルオキシブチル〕、ピロリン酸ジ〔5-（メタ）アクリロイルオキシペンチル〕、ピロリン酸ジ〔6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシル〕、ピロリン酸ジ〔7-（メタ）アクリロイルオキシヘプチル〕、ピロリン酸ジ〔8-（メタ）アクリロイルオキシオクチル〕、ピロリン酸ジ〔9-（メタ）アクリロイルオキシノニル〕、ピロリン酸ジ〔10-（メタ）アクリロイルオキシデシル〕、ピロリン酸ジ〔12-（メタ）アクリロイルオキシドデシル〕、およびこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が例示される。

#### 【0016】

チオリン酸基含有重合性単量体としては、2-（メタ）アクリロイルオキシエ

チルジハイドロジェンジチオホスフェート、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルジハイドロジェンジチオホスフェート、4-（メタ）アクリロイルオキシブチルジハイドロジェンジチオホスフェート、5-（メタ）アクリロイルオキシペンチルジハイドロジェンジチオホスフェート、6-（メタ）アクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンジチオホスフェート、7-（メタ）アクリロイルオキシヘプチルジハイドロジェンジチオホスフェート、8-（メタ）アクリロイルオキシオクチルジハイドロジェンジチオホスフェート、9-（メタ）アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンジチオホスフェート、10-（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンジチオホスフェート、およびこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が例示される。

#### 【0017】

カルボン酸基含有重合性単量体としては、4-（メタ）アクリロイルオキシエチルオキシカルボニルフタル酸、4-（メタ）アクリロイルオキシブチルオキシカルボニルフタル酸、4-（メタ）アクリロイルオキシオクチルオキシカルボニルフタル酸、4-（メタ）アクリロイルオキシデシルオキシカルボニルフタル酸およびこれらの酸無水物、6-（メタ）アクリロイルアミノヘキシルカルボン酸、8-（メタ）アクリロイルアミノオクチルカルボン酸、9-（メタ）アクリロイルオキシ-1, 1-ノナンジカルボン酸、10-（メタ）アクリロイルオキシ-1, 1-デカンジカルボン酸、11-（メタ）アクリロイルオキシ-1, 1-ウンデカンジカルボン酸、（メタ）アクリル酸、マレイン酸およびこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が例示される。

#### 【0018】

スルホン酸基含有重合性単量体としては、2-（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、3-（メタ）アクリルアミドプロピルスルホン酸、4-（メタ）アクリルアミドブチルスルホン酸、6-（メタ）アクリルアミドヘキシルスルホン酸、8-（メタ）アクリルアミドオクチルスルホン酸、10-（メタ）アクリルアミドデシルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のスルホン酸基を含有する化合物およびこれらの酸塩化物、アルカリ金属塩、アンモニウム塩が例示される。

#### 【0019】

酸性基含有重合性単量体 (a) としては、リン酸基含有重合性単量体が接着性に特に優れるので好ましい。なかでも、炭素数 6 ~ 25 のアルキレン基を有するリン酸基含有重合性単量体並びにアルキル基および／またはフェニル基を有するリン酸基含有重合性単量体がより好ましく、炭素数 6 ~ 12 のアルキレン基を有するリン酸基含有重合性単量体が最も好ましい。

#### 【0020】

酸性基含有重合性単量体 (a) は、1 種単独を用いてもよく、必要に応じて 2 種以上を併用してもよい。酸性基含有重合性単量体 (a) が過少でも過多でも歯に対する接着強度が低下する場合がある。酸性基含有重合性単量体 (a) の一般的な配合量は、プライマー組成物の全重量に対して 1 重量% ~ 90 重量% の範囲であるが、5 重量% ~ 70 重量% の範囲が好ましく、10 重量% ~ 50 重量% の範囲がより好ましい。

#### 【0021】

水 (b) は、酸性基含有重合性単量体 (a) の歯に対する脱灰力を増大させる。接着力に悪影響を及ぼす不純物を実質的に含有しないものを使用する必要がある。蒸留水またはイオン交換水が好ましい。水 (b) が過少でも過多でも歯に対する接着強度が低下する場合がある。水 (b) の一般的な配合量は、プライマー組成物の全重量に対して 0.1 重量% ~ 90 重量% の範囲であるが、1 重量% ~ 70 重量% の範囲が好ましく、5 重量% ~ 50 重量% の範囲がより好ましい。

#### 【0022】

水溶性溶剤 (c) は、歯に対する浸透性を向上させる。酸性基含有重合性単量体 (a) を溶解することができ、25°C における水に対する溶解度が 5 重量% 以上、好ましくは 30 重量% 以上、より好ましくは任意の割合で水に溶解可能な溶剤を使用する。水溶性溶剤 (c) としては、常圧での沸点が 150°C 以下、好ましくは 100°C 以下の水溶性揮発性溶剤 (c-1)、常圧での沸点が 150°C を超える水溶性溶剤 (c-2)、重合可能な不飽和基を有し、25°C における水に対する溶解度が 10 重量% 以上の水溶性溶剤 (c-3) (以下、「親水性重合性単量体 (c-3)」と記すことがある) が例示される。

#### 【0023】

水溶性揮発性溶剤(c-1)としては、エタノール、メタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフランが例示される。

#### 【0024】

水溶性溶剤(c-2)としては、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール、ポリエチレングリコールが例示される。

#### 【0025】

親水性重合性単量体(c-3)としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-トリメチルアンモニウムエチル(メタ)アクリルクロライド、(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(オキシエチレン基の数が9以上のもの)が例示される。

#### 【0026】

水溶性溶剤(c)の中でも、水溶性揮発性溶剤(c-1)および親水性重合性単量体(c-3)が好ましい。水溶性揮発性溶剤(c-1)は、歯科用エアースリングにて容易に蒸散させることができる点で好ましい。また、親水性重合性単量体(c-3)は、酸性基含有重合性単量体(a)と同時に硬化させることができる点で好ましい。親水性重合性単量体(c-3)の中では、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1, 3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート(オキシエチレン基の数が9)が特に好ましい。

#### 【0027】

水溶性溶剤(c)は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。水溶性溶剤(c)が過少でも過多でも歯に対する浸透性や接着強度

が低下する場合がある。水溶性溶剤 (c) の一般的な配合量は、プライマー組成物の全重量に対して 1 重量%~98 重量%の範囲であるが、5 重量%~90 重量%の範囲が好ましく、10 重量%~60 重量%の範囲がより好ましい。

#### 【0028】

プライマー組成物の接着性、機械的強度および塗布性を向上させる目的で、酸性基含有重合性単量体 (a) および親水性重合性単量体 (c-3) 以外に、25 °C における水に対する溶解度が 10 重量%未満、好ましくは 1 重量%以下の疎水性重合性単量体を含有せしめてもよい。かかる疎水性重合性単量体としては、 $\alpha$ -シアノアクリル酸エステル、(メタ) アクリル酸エステル、 $\alpha$ -ハロゲン化アクリル酸エステル、クロトン酸エステル、桂皮酸エステル、ソルビン酸エステル、マレイン酸エステル、イタコン酸エステル等のエステル類、(メタ) アクリルアミド誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ-N-ビニル誘導体、スチレン誘導体が例示される。なかでも、(メタ) アクリル酸エステルが好ましい。

#### 【0029】

以下に、(メタ) アクリル酸エステルの具体例を示す。n 個 (n=1, 2, 3, ...) のオレフィン性二重結合を有する単量体を n 官能性単量体と表現し、一官能性単量体、二官能性単量体および三官能性以上の単量体の 3 つに分けて示す。

#### 【0030】

(イ) 一官能性単量体:

メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、2, 3-ジブロモプロピル (メタ) アクリレート、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、11-メタクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン

#### 【0031】

(ロ) 二官能性単量体:

エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メ

タ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10-デカンジオールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A ジグリシジル (メタ) アクリレート、2, 2-ビス [4- (メタ) アクリロイルオキシエトキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (メタ) アクリロイルオキシポリエトキシフェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- [3- (メタ) アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ] フェニル] プロパン、1, 2-ビス [3- (メタ) アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ] エタン、1, 2-ビス (3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ) エタン、[2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス (2-カルバモイルオキシエチル)] ジメタクリレート

#### 【0032】

(ハ) 三官能性以上の単量体:

トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、N, N' - (2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン) ビス [2- (アミノカルボキシ) プロパン-1, 3-ジオール] テトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート

#### 【0033】

疎水性重合性単量体は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。疎水性重合性単量体が過多であると歯に対する浸透性や接着強度が低下する場合がある。疎水性重合性単量体の一般的な配合量は、プライマー組成物の全重量に対して70重量%以下である。50重量%以下が好ましく、30重量%以下がより好ましい。

#### 【0034】

プライマー組成物に、接着性の向上を目的として、光重合開始剤および/または

は化学重合開始剤を配合してもよい。光重合開始剤としては、 $\alpha$ -ジケトン類、ケタール類、チオキサントン類、アシルホスフィンオキサイド類、 $\alpha$ -アミノアセトフェノン類が例示される。

#### 【0035】

$\alpha$ -ジケトン類としては、カンファーキノン、ベンジル、2, 3-ペンタンジオンが例示される。

#### 【0036】

ケタール類としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールが例示される。

#### 【0037】

チオキサントンとしては、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントンが例示される。

#### 【0038】

アシルホスフィンオキサイド類としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(ベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、トリス(2, 4-ジメチルベンゾイル)ホスフィンオキサイド、トリス(2-メトキシベンゾイル)ホスフィンオキサイド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジ(2, 6-ジメチルフェニル)ホスホネート、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイド、特公平3-57916号公報に開示の水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物が例示される。

#### 【0039】

$\alpha$ -アミノアセトフェノン類としては、2-ベンジルージメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プタノン-1、2-ベンジルージエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プタノン-1、2-ベンジルージメチル

アミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベンジルー  
ジエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベ  
ンジルージメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタノン-1  
、2-ベンジルージエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタ  
ノン-1が例示される。

#### 【0040】

光重合開始剤は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用して  
もよい。光重合開始剤の配合量は、プライマー組成物中の重合性単量体の合計重  
量に対して、0.01重量%~10重量%の範囲が好ましく、0.05重量%~  
7重量%の範囲がより好ましく、0.1重量%~5重量%の範囲が最も好ましい  
。

#### 【0041】

光重合開始剤はそれのみを単独で使用してもよく、光硬化性を促進させるため  
に第3級アミン類、アルデヒド類、チオール基を有する化合物等の重合促進剤と  
併用してもよい。

#### 【0042】

第3級アミン類としては、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、  
N,N-ビス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]-N-メチルアミン、4-  
ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメ  
チルアミノ安息香酸ブトキシエチル、N-メチルジエタノールアミン、4-ジメ  
チルアミノベンゾフェノン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイ  
ジンが例示される。

#### 【0043】

アルデヒド類としては、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデ  
ヒドが例示される。

#### 【0044】

チオール基を有する化合物としては、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デ  
カンチオール、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、チオ安息香酸が例  
示される。



## 【0045】

重合促進剤は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。重合促進剤の配合量は、プライマー組成物中の重合性単量体の合計重量に対して、0.01重量%～10重量%の範囲が好ましく、0.05重量%～7重量%の範囲がより好ましく、0.1重量%～5重量%の範囲が最も好ましい。

## 【0046】

化学重合開始剤としては、酸化剤と還元剤よりなるレドックス系の重合開始剤が好ましい。レドックス系の重合開始剤を使用する場合は、プライマー組成物の包装形態を酸化剤と還元剤とが離隔されるように2分割以上にする必要がある。

## 【0047】

酸化剤としては、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類等の有機過酸化物が例示される。

## 【0048】

ジアシルパーオキサイド類の具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイドが挙げられる。パーオキシエステル類の具体例としては、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートが挙げられる。ジアルキルパーオキサイド類の具体例としては、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドが挙げられる。パーオキシケタール類の具体例としては、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンが挙げられる。ケトンパーオキサイド類の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイドが挙げられる。ハイドロパーオキサイド類の具体例としては、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、p-ジイソプロピルベンゼンパーオキサイドが挙げられる。

## 【0049】

還元剤としては、芳香族第3級アミン、脂肪族第3級アミン並びにスルフィン酸およびその塩が好ましい。

## 【0050】

芳香族第3級アミンとしては、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-m-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-4-エチルアニリン、N, N-ジメチル-4-イソプロピルアニリン、N, N-ジメチル-4-t-ブチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 5-ジ-t-ブチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-エチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-イソプロピルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-t-ブチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジイソプロピルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジブチルアニリン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸n-ブトキシエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(2-メタクリロイルオキシ)エチルが例示される。

## 【0051】

脂肪族第3級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、(2-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N-メチルジエタノールアミンジメタクリレート、N-エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンモノメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレートが例示される。

## 【0052】

スルフィン酸およびその塩としては、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフ

イン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、トルエンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸ナトリウム、トルエンスルフィン酸カリウム、トルエンスルフィン酸カルシウム、トルエンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルフィン酸カルシウムが例示される。

#### 【0053】

酸化剤および還元剤は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。酸化剤および還元剤の配合量は、プライマー組成物中の重合性単量体の合計重量に対して、いずれも、0.01重量%~10重量%の範囲が好ましく、0.05重量%~7重量%の範囲がより好ましく、0.1重量%~5重量%の範囲が最も好ましい。

#### 【0054】

プライマー組成物の塗布性、流動性などを調整するために、これにフィラーを配合してもよい。フィラーとしては、無機系フィラー、有機系フィラーまたは無機/有機複合フィラーを用いることができる。

#### 【0055】

無機系フィラーとしては、シリカおよびカオリン、クレー、雲母、マイカ等のシリカを基材とする鉱物、シリカを基材とし、 $Al_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $BaO$ 、 $La_2O_3$ 、 $SrO_2$ 、 $CaO$ 、 $P_2O_5$ などを含有する、セラミックスおよびガラスが好ましい。かかるガラスの具体例としては、ランタンガラス

、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ソーダガラス、リチウムボロシリケートガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミノシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラスが挙げられる。これらの外、結晶石英、ヒドロキシアパタイト、アルミナ、酸化チタン、酸化イットリウム、ジルコニア、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、モノフルオロリン酸ナトリウム、フッ化リチウム、フッ化イッテルビウムも好ましい。

#### 【0056】

有機系フィラーとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレート、多官能メタクリレートの重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、クロロプレングム、ニトリルゴム、スチレンーブタジエンゴムが例示される。

#### 【0057】

無機／有機複合フィラーとしては、有機系フィラーに無機系フィラーを分散させたもの、無機系フィラーを種々の重合性単量体にてコーティングしたものが例示される。

#### 【0058】

プライマー組成物の流動性を調整したり、その塗布性を向上させたりするために、フィラーをシランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理した上でプライマー組成物に配合するようにしてもよい。この場合に用いる表面処理剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ ( $\beta$ -メトキシエトキシ) シラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランが例示される。

#### 【0059】

フィラーは、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。フィラーの一般的な配合量は、プライマー組成物の全重量に対して50重量%以下であるが、30重量%以下が好ましい。同配合量が50重量%を越えると、歯に対する浸透性や接着性が低下する場合がある。

## 【0060】

また、プライマー組成物の歯に対する脱灰力を増大させるために、 $pK_a$ が酸性基含有重合性単量体(a)より小さく、且つ重合性基を有しない酸を、プライマー組成物に配合してもよい。かかる酸としては、リン酸、硝酸、硫酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、トリクロロ酢酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられる。しかし、これらの重合性基を有しない酸を過多に配合すると、歯質に対して損傷を与えたり、適用後に溶出したりして、プライマー組成物の歯に対する接着力を低下させることがある。従って、上記の酸の配合量は、通常、プライマー組成物の全重量に対して10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましい。

## 【0061】

プライマー組成物に、重合禁止剤、着色剤、蛍光剤、紫外線吸収剤などを添加してもよい。また、抗菌性を付与する目的で、セチルピリジニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、(メタ)アクリロイルオキシドデシルピリジニウムブロマイド、(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド、トリクロサン等の抗菌性物質を配合してもよい。

## 【0062】

本発明における表面滑沢性組成物は、多官能性重合性単量体(d)、揮発性溶剤(e)および光重合開始剤(f)を含有してなる。

## 【0063】

多官能性重合性単量体(d)としては、オレフィン性二重結合を二つ以上有する疎水性重合性単量体が使用される。かかる疎水性重合性単量体としては、プライマー組成物に任意成分として配合する既述した(メタ)アクリル酸エステルの二官能性重合性単量体または三官能性以上の重合性単量体と同じものを使用することができる。表面硬化性の点で、三官能性以上の重合性単量体が好ましく、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペン

タ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

#### 【0064】

多官能性重合性単量体（d）の配合量は、表面滑沢性組成物の全重量に対して、70重量%～98重量%が好ましく、80重量%～95重量%がより好ましい。同配合量が、70重量%未満の場合には、表面滑沢性組成物の塗布性や操作性が低下する場合がある。

#### 【0065】

揮発性溶剤（e）は、多官能性重合性単量体（d）を希釈し、表面滑沢性組成物の塗布性や操作性を向上させる。揮発性溶剤（e）としては、常圧での沸点が150°C以下のものが好ましく、100°C以下のものがより好ましい。常圧での沸点が150°Cを超える揮発性溶剤（e）を用いた場合には、表面滑沢性組成物の表面硬化性が低下する場合がある。揮発性溶剤（e）としてはエタノール、メタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類が例示される。なかでも、多官能性重合性単量体（d）と同時に硬化させることができる点で、（メタ）アクリル酸エステル類が好ましく、さらに毒性が低く、沸点が低い点で、メチルメタクリレートが特に好ましい。

#### 【0066】

揮発性溶剤（e）は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。揮発性溶剤（e）の配合量は、操作性や塗布性の点で、表面滑沢性組成物の全重量に対して1重量%～19重量%の範囲が好ましく、5重量%～19重量%の範囲がより好ましく、10重量%～19重量%の範囲が最も好ましい。同配合量が19重量%を超えた場合には、表面滑沢性組成物の流動性が高くな

り過ぎて、操作性や塗布性が低下したり、硬化時の臭気が強くなったりする傾向がある。なお、表面滑沢性組成物に配合する揮発性溶剤（e）の配合量を1～19重量%と従来の歯のコーティング用組成物のそれに比べて少なくできるのは（特許文献1および2に記載の従来の組成物はいずれも20重量%～80重量%の低沸点溶剤、すなわち揮発性溶剤を含有している）、プライマー組成物により歯に対する浸透性が確保されるので、表面滑沢性組成物にはさほど高い浸透性が要求されないからである。

#### 【0067】

光重合開始剤（f）としては、プライマー組成物に任意成分として配合する既述した光重合開始剤と同じものを使用することができる。 $\alpha$ -ジケトン類およびアシルホスフィンオキサイド類が好ましい。開始剤自身の色が少なく、硬化後の黄変が小さい点で、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドがより好ましい。

#### 【0068】

光重合開始剤（f）は、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。光重合開始剤（f）の配合量は、表面滑沢性組成物中の重合性単量体の合計重量に対して、0.5重量%～10重量%の範囲が好ましく、1重量%～5重量%の範囲がより好ましい。光重合開始剤（f）はそれのみを単独で使用してもよいが、硬化性を促進させるために重合促進剤と併用してもよい。かかる重合促進剤としては、プライマー組成物に任意成分として配合する既述した重合促進剤と同じものを使用することができる。重合促進剤の配合量は、表面滑沢性組成物中の重合性単量体の合計重量に対して、0.5重量%～10重量%の範囲が好ましく、1重量%～5重量%の範囲がより好ましい。

#### 【0069】

表面滑沢性組成物に必要に応じて顔料を配合してもよい。顔料を配合することにより、得られるコーティング層の色調を調整することができる。かかる顔料としては、ベンガラ、フタロシアニンプールー、各種アゾ系顔料および酸化チタンが例示される。例えば、表面滑沢性組成物に酸化チタンを配合することにより、遮蔽性を有する組成物となり、歯の審美性を補うことができる。顔料は、1種単独

を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。顔料の配合量は、コーティング層の色調や審美性を考慮して適宜調節すればよい。

#### 【0070】

表面滑沢性組成物に必要な応じてフィラーを配合してもよい。フィラーとしては、プライマー組成物に任意成分として配合する既述したフィラーと同じものを使用することができる。フィラーは、1種単独を用いてもよく、必要に応じて2種以上を併用してもよい。フィラーの配合量は、表面滑沢性組成物の全重量に対して40重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましい。同配合量が40重量%を超えると、表面滑沢性組成物の塗布性や操作性が低下する場合がある。また、フィラーとしては、一般的に、平均粒径が $0.001\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲のものを使用すればよいが、表面滑沢性組成物に顔料を配合する場合には、顔料の沈降を有効に抑えるために、 $0.001\mu\text{m}$ ～ $0.1\mu\text{m}$ の超微粒子フィラーを使用することが好ましい。かかる超微粒子フィラーとしては、コロイドシリカ（例えば、デグサ社製、商品名「アエロジル」）が好ましい。表面滑沢性組成物に、必要に応じて、さらに重合禁止剤、蛍光剤、紫外線吸収剤などを添加してもよい。

#### 【0071】

表面滑沢性組成物の調合にあたっては、それが適当な粘性を有するように、各成分を適宜選択して調合することが好ましい。表面滑沢性組成物の $30^{\circ}\text{C}$ における粘度は、塗布性や操作性の点で、 $30\text{cP}$ ～ $3,000\text{cP}$ の範囲が好ましく、 $50\text{cP}$ ～ $1,000\text{cP}$ の範囲がより好ましく、 $80\text{cP}$ ～ $500\text{cP}$ の範囲が最も好ましい。同粘度が $30\text{cP}$ 未満の場合には、流動性が高すぎて、歯に適用する際に隣接する歯と歯の隙間に浸透する場合があります、 $3,000\text{cP}$ を超えた場合には、塗布性が低下する場合がある。

#### 【0072】

本発明に係る歯のコーティング用キットは、漂白後の歯の着色および色の後戻りを防止する上で特に有用である。そこで、次に、本発明に係る歯のコーティング用キットの使用方法を、漂白後の歯をコーティングする場合を例として説明する。



## 【0073】

先ず、プライマー組成物を漂白後の歯の表面に塗布し、必要に応じて歯科用エアースリッジなどを用いてプライマー組成物の流動性がなくなるまで乾燥する。次いで、プライマー組成物の上に表面滑沢性組成物を塗布し、塗布した表面滑沢性組成物に光を照射して重合硬化させることにより、漂白後の歯の表面にコーティング層を形成する。プライマー組成物にも光重合開始剤が含まれる場合には、表面滑沢性組成物を塗布する前に光を照射してプライマー層を硬化させてもよい。表面滑沢性組成物の塗布厚としては、0.005mm～0.5mmの範囲が好ましく、0.01mm～0.3mmの範囲がより好ましい。光を照射する際の好適な光源としては、キセノンランプ、ハロゲンランプ、水銀ランプ、発光ダイオードが例示される。光の照射時間は、光の波長や光量に依存する。歯科専用の照射器を使用すれば3秒～3分間程度で硬化させることが可能である。なお、漂白後の歯にコーティング層を形成した後、その一部または全部が歯の表面から剥離した場合や着色などにより不具合が生じた場合は、スケーラーなどの歯科用器具を用いて不具合部分を剥がすなどした後、再び歯の表面に適用する。このように繰り返して処置を施すことにより、漂白後の歯の着色および漂白後の歯の色の後戻りを有効に防止することができる。

## 【0074】

本発明に係る歯のコーティング用キットは、漂白後の歯の一部が金属、陶材、セラミックス、コンポジット硬化物等の歯冠修復材料で修復されている歯に対しても使用することができる。また、本発明に係る歯のコーティング用キットは、単独で使用してもよく、市販の歯科用金属プライマー、陶材接着用のプライマー、次塩素酸塩等の歯面清掃剤などと組み合わせて使用してもよい。

## 【0075】

## 【実施例】

実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

## 【0076】

以下の実施例および比較例における歯の漂白は全て下記の方法により行った。

## 〔歯の漂白方法〕

漂白剤（K e r a t i v社製、商品名「P o w e r G e l」）1パックに35%過酸化水素水3.5mlを加えてよく混合し、ゲル状の漂白剤を調製した。このゲル状の漂白剤を、ブラシ（日本歯科工業社製、商品名「ブラシコーン」）を用いて予め清掃しておいた、抜歯された人の中切歯の唇面表面に約1mmの厚さで塗布した。ゲル状の漂白剤を塗布した中切歯の唇面表面に対し、歯科用可視光線照射器（エアーテクニクス社製、商品名「アークライト」）を用いて30秒間光照射し、5分間放置した後、中切歯の唇面表面を流水洗浄した。ゲル状の漂白剤の塗布から流水洗浄までの上記の操作を3回繰り返して、漂白を終了した。

## 【0077】

以下に示す略記号は次の通りである。

## 〔酸性基含有重合性単量体（a）〕

MDP：10-（メタ）アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート

## 〔水溶性溶剤（c）〕

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

## 〔多官能性重合性単量体（d）〕

DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

DPPA：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

PTA：ペンタエリスリトールトリアクリレート

## 〔揮発性溶剤（e）〕

MMA：メチルメタクリレート

## 〔光重合開始剤（f）〕

TMDPO：2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド

CQ：カンファーキノン

## 〔重合促進剤〕

DMABE：4-ジメチルアミノ安息香酸エチル

## 〔磷酸エステル系接着性モノマー〕

PMEAP: フェニル (2-メタクリロキシエチル) アシッドホスフェート

DPMEP: ジフェニル (メタクリロキシエチル) フォスフェート

### 【0078】

#### (実施例 1)

MDP (20 重量%)、蒸留水 (25 重量%) および HEMA (55 重量%) からなるプライマー組成物を調製した。また、DPHA (93 重量%)、MMA (5 重量%) および TMDPO (2 重量%) からなる表面滑沢性組成物を調製した。上記のプライマー組成物と表面滑沢性組成物とからなるコーティング用キットについて、下記 (1) の方法により、表面滑沢性組成物の粘度を求めた。また、下記 (2) ~ (4) の方法により、操作性、臭気および表面硬化性を調べた。それらの結果を表 1 に示す。なお、以下の実施例および比較例で求めた粘度、操作性、臭気および表面硬化性も、下記 (1) ~ (4) の方法により求めたものである。

### 【0079】

#### (1) 粘度

表面滑沢性組成物を 0.6 cc 採取し、その 30°C における粘度を E 型粘度計 (東機産業製) を用いて測定した。

### 【0080】

#### (2) 操作性

漂白後の人の中切歯に対し、実施例 1 で調製したプライマー組成物を塗布し、そのまま 30 秒間静置した後、歯科用エアーシリンジにてプライマー組成物の流動性がなくなるまで揮発成分を蒸散させた。次いで、中切歯の唇面平坦部を上向きに地面と平行になるように固定した後、実施例 1 で調製した表面滑沢性組成物を小筆で唇面の切縁から歯頸線まで塗布し、隣接する歯と歯の隙間や歯根面への液垂れ、切縁付近での液溜まりを目視により評価した。液垂れおよび液溜まりが全く認められなかったものを○、僅かに認められたものを△、明らかに認められたものを×と評価した。

### 【0081】

#### (3) 臭気

上記(2)で表面滑沢性組成物を塗布した塗布面に対し、歯科用光照射器(群馬ウシオ電気製、商品コード「ライテルII」)を用いて60秒間光照射を行い、表面滑沢性組成物を硬化させた。この硬化の際、塗布面の上方3cmの位置にパネラーの外鼻口を固定し、表面滑沢性組成物の臭気を評価した。7名のパネラーを用い、臭気を感じなかったパネラーを3点、臭気を感じたが不快ではなかったパネラーを2点、臭気を不快に感じたパネラーを1点として評価し、7名のパネラーの平均値が2点以上のものを○、2点未満のものを×と評価した。

#### 【0082】

##### (4) 表面硬化性

上記(3)で得た硬化後のコーティング層の表面をワイパー(株式会社クレシア製、商品コード「JKワイパー」)で強くこすり、表面硬化性を目視により評価した。表面にキズが認められず十分に表面硬化したものを○、表面にキズが生じ表面硬化が不十分だったものを×と評価した。

#### 【0083】

##### (実施例2～7)

DPHA、DPPA、PTA、MMA、エタノール、TMDPO、CQおよびDMABEを表1に示す重量比率で混合して6種類の表面滑沢性組成物を調製した。これらの各表面滑沢性組成物と実施例1で調製したプライマー組成物とからなるコーティング用キットについて、表面滑沢性組成物の粘度を求め、また操作性、臭気および表面硬化性を調べた。結果を表1に示す。

#### 【0084】

【表 1】

		各組成物中の配合比率（重量％）						
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
プライマー組成物	酸性基含有重合性単量体（a）： MDP（重量％）	20	20	20	20	20	20	20
	水（b）： 蒸留水（重量％）	25	25	25	25	25	25	25
	水溶性溶剤（c）： HEMA（重量％）	55	55	55	55	55	55	55
表面滑沢性組成物	多官能性重合性単量体（d）： DPHA（重量％） DPPA（重量％） PTA（重量％）	93 — —	88 — —	88 — —	88 — —	— 88 —	— — 88	83 — —
	揮発性溶剤（e）： MMA（重量％） エタノール（重量％）	5 —	10 —	10 —	— 10	10 —	10 —	15 —
	光重合開始剤（f）： TMDPO（重量％） CQ（重量％） 重合促進剤： DMAEB（重量％）	2 — —	2 — —	— 2 2	2 — —	2 — —	2 — —	2 — —
	表面滑沢性組成物の粘度（cP）	310	205	204	198	201	185	124
操作性		○	○	○	○	○	○	○
臭気		○	○	○	○	○	○	○
表面硬化性		○	○	○	○	○	○	○

## 【0085】

表 1 より、本発明に係る歯のコーティング用キットは、不快な臭気が少なく、しかも操作性に優れていることが分かる。また、実施例 1～7 のキットは、表面滑沢性組成物に磷酸エステル系接着性モノマーを含有しないために、表面硬化性にも優れる。

## 【0086】

（実施例 8）

MDP（10 重量％）、蒸留水（30 重量％）および HEMA（60 重量％）からなるプライマー組成物を調製した。このプライマー組成物と実施例 1 で調製した表面滑沢性組成物とからなるコーティング用キットを用いて、下記（1）に

示す方法により、コーティング層を形成して、その表面硬化性を評価した。また、下記(2)に示す方法により、コーティング層の漂白後の歯に対する接着強度を求めた。なお、以下の実施例9～12および比較例1～4で求めた接着強度も、下記の方法により求めたものである。結果を表2に示す。

#### 【0087】

##### (1) コーティング層の形成

漂白後の人の中切歯の中央部分に、直径3mmの穴を空けた厚さ150 $\mu$ mのテープを貼り、実施例8で調製したプライマー組成物をテープのその穴の中に塗布した。30秒間静置した後、歯科用エアーシリンジにてプライマー組成物の流動性がなくなるまで揮発成分を蒸散させた。次いで、そのプライマー組成物の表面に実施例1で調製した表面滑沢性組成物を塗布し、穴の中を満たした。この塗布面に、歯科用光照射器(群馬ウシオ電気製、商品コード「ライテルII」)を用いて60秒間光照射して重合硬化させ、コーティング層を形成した。

#### 【0088】

##### (2) 接着強度

上記のコーティング層に、市販の歯科用レジンセメント(クラレ製、商品コード「パナビア21」)を用いてステンレス製の円柱の棒(直径5mm、長さ1.5cm)を棒の端面(円面)を接着面にして接着した。30分後に試験片を37 $^{\circ}$ Cの水中に浸漬し、1日後に接着強度を測定した。接着強度の測定は、ステンレス製の円柱棒が引張り方向の軸に対して $\pm 5^{\circ}$ 以下の範囲になるように、数枚の厚さ0.5mmの金属製の板を歯にあてて固定し、ステンレス製の棒を下方向に引張って実施した。なお、接着強度は、引張試験装置(島津製作所製、商品名「オートグラフ」)のクロス・ヘッドスピードを2mm/分に設定して測定した。接着強度は、試験片8個の測定値の平均値として求めた。

#### 【0089】

##### (実施例9～12)

MDP、蒸留水、HEMA、エタノール、CQおよびDMABEを表2に示す重量比率で混合して4種類のプライマー組成物を調製した。これらの各プライマー組成物と、実施例1で調製した表面滑沢性組成物とからなるコーティング用キ

ットについて、コーティング層の表面硬化性を評価した。また、漂白後の歯に対する接着強度を求めた。結果を表 2 に示す。

#### 【0090】

(比較例 1)

漂白後の人の中切歯の中央部分に、直径 3 mm の穴を空けた厚さ 150  $\mu$ m のテープを貼り、実施例 1 で調製した表面滑沢性組成物をテープのその穴の中に塗布した。テープの穴の中を表面滑沢性組成物で満たした状態で、この塗布面に対して、歯科用光照射器（群馬ウシオ電気製、商品コード「ライテル II」）を用いて 60 秒間光照射を行い、漂白後の歯の表面にコーティング層を形成し、表面硬化性を評価するとともに、漂白後の歯に対する接着強度を求めた。結果を表 2 に示す。

#### 【0091】

(比較例 2 ～ 4)

DPHA、MMA、CQ、DMABE およびリン酸エステル系接着性モノマー（フェニル（2-メタクリロキシエチル）アシッドホスフェートまたはジフェニル（メタクリロキシエチル）フォスフェート）を表 2 に示す重量比率で混合して 4 種類の表面滑沢性組成物を調製した。これらの各表面滑沢性組成物を漂白後の人の中切歯の唇面に直接適用してコーティング層を形成し、表面硬化性を評価するとともに、漂白後の歯に対する接着強度を求めた。結果を表 2 に示す。

#### 【0092】

【表 2】

		各組成物中の配合比率（重量％）								
		実施例 8	実施例 9	実施例 1 0	実施例 1 1	実施例 1 2	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4
プライマー組成物	酸性基含有重合性単量体（a）： MDP（重量％）	10	30	50	20	20	—	—	—	—
	水（b）： 蒸留水（重量％）	30	20	15	25	25	—	—	—	—
	水溶性溶剤（c）： HEMA（重量％） エタノール（重量％）	60 —	50 —	35 —	— 55	53 —	— —	— —	— —	— —
	光重合開始剤： CQ（重量％） 重合促進剤： DMA BE（重量％）	— —	— —	— —	— —	1 1	— —	— —	— —	— —
表面滑沢性組成物	多官能性重合性単量体（d）： DPHA（重量％）	88	88	88	88	88	88	56	54	54
	揮発性溶剤（e）： MMA（重量％）	10	10	10	10	10	10	40	40	40
	光重合開始剤（f）： TMDPO（重量％） CQ（重量％） 重合促進剤： DMA BE（重量％）	2 — —	2 — —	2 — —	2 — —	2 — —	2 — —	— 2 2	— 2 2	— 2 2
	磷酸エステル系接着性モノマー： PMEAP（重量％） DPMEP（重量％）	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —	2 —	— 2
	表面硬化性	○	○	○	○	○	○	○	×	×
接着強度（MP a）		15.3	14.8	15.6	15.2	15.9	1.5	1.3	3.7	3.9

## 【0093】

表2より、本発明に係る歯のコーティング用キットを用いて漂白後の歯の表面にプライマー層とコーティング層とを順次形成した場合（実施例8～12）、優れた高い接着強度が得られることが分かる。また、実施例8～12のキットは、表面滑沢性組成物に磷酸エステル系接着性モノマーを含有しないために、表面硬化性にも優れる。これに対して、プライマー層を形成せずに表面滑沢性組成物を漂白後の歯に直接適用した場合は（比較例1、2）、表面硬化性は優れるものの、接着強度が極めて低い。また、磷酸エステル系接着性モノマーを含有する組成物を、プライマー層を形成せずに漂白後の歯に直接適用した場合は、漂白後の歯に対する接着性は若干改善されるものの、表面硬化性が良くない（比較例3、4）。

## 【0094】



上記の実施例では、本発明に係る歯のコーティング用キットを用いて漂白後の歯をコーティングする場合を例に挙げて説明したが、本発明に係る歯のコーティング用キットは無漂白の歯のコーティングにも好適に用いることができる。

【 0 0 9 5 】

【発明の効果】

歯に対する接着性に優れたコーティング用キットが提供される。本発明に係る歯のコーティング用キットは、漂白後の歯の着色および色の後戻りを防止するためのキットとして特に有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題解決手段】 酸性基含有重合性単量体（a）、水（b）および水溶性溶剤（c）を含有してなるプライマー組成物と、多官能性重合性単量体（d）、揮発性溶剤（e）および光重合開始剤（f）を含有してなる表面滑沢性組成物とを有する歯のコーティング用キット。

【効果】 歯に対する接着性に優れたコーティング用キットが提供される。本発明に係る歯のコーティング用キットは、漂白後の歯の着色および色の後戻りを防止するためのキットとして特に有用である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-366253
受付番号	50201915278
書類名	特許願
担当官	鎌田 柁規 8045
作成日	平成14年12月24日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年12月18日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 6 2 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 0 1 0 6 9 3 8 4 ]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 1 0 月 2 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

クラレメディカル株式会社